

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02001543 A**(43) Date of publication of application: **05.01.90**

(51) Int. Cl.

G01N 27/416(21) Application number: **63122707**(22) Date of filing: **19.05.88**(30) Priority: **19.02.88 JP 63 36585**(71) Applicant: **NISSAN MOTOR CO LTD**(72) Inventor:
**MURASE ISAO
MORIYAMA AKINOBU
ITO TAKAO
SHIMOZONO AKIRA****(54) INSTRUMENT OF MEASURING
CONCENTRATION OF NOx**

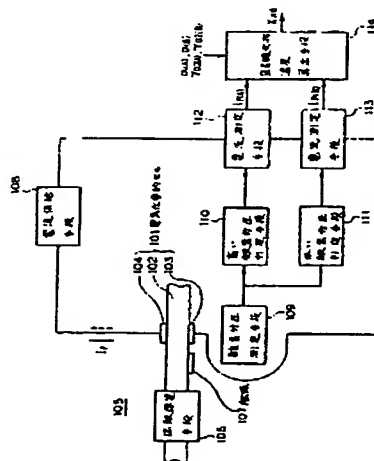
(57) Abstract:

PURPOSE: To reduce the weight over the entire part of the instrument by providing a catalyst in proximity to an electrode and calculating the concn. of NOx by using the measured current value and the sensitivity coeff. to a gaseous oxygen component.

CONSTITUTION: A diffusion controlling means 106 communicates one electrode 103 of an electrochemical cell to a space 105 where a gas to be measured is present by the prescribed gas diffusing resistance. The catalyst 107 is provided in proximity to the electrode 103 and has the characteristic to decompose the NOx under a low oxygen partial pressure but does no longer decompose the NOx under a high oxygen partial pressure. A means 109 measures the oxygen partial pressure near the electrode 103. Means 110, 111 respectively decide the measured oxygen partial pressure. Means 112, 113 respectively measure the current supplied between the electrodes 103 and 104. A means 114 calculates the concn. of NOx by using the measured current value and the sensitivity coeff. to the gaseous oxygen component. The weight of the entire

part of the instrument and the cost thereof are reduced in this way and the responsiveness thereof is enhanced.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-1543

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月5日

G 01 N 27/416

7363-2G

G 01 N 27/46

3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全19頁)

⑮ 発明の名称 窒素酸化物濃度の計測装置

⑯ 特 願 昭63-122707

⑰ 出 願 昭63(1988)5月19日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)2月19日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-36585

㉑ 発 明 者 村 瀬 功 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
㉒ 発 明 者 森 山 明 信 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
㉓ 発 明 者 伊 藤 隆 夫 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
㉔ 出 願 人 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
㉕ 代 理 人 弁理士 後藤 政喜 外1名
最終頁に続く

明 細 書

発明の名称

窒素酸化物濃度の計測装置

特許請求の範囲

1. 酸素イオン伝導性の固体電解質及びこれに接して設けられた少なくとも2つの電極からなる電気化学的セルと、この電気化学的セルの一方の電極を所定のガス拡散抵抗で被測定ガス存在空間に連通する拡散律速手段と、電気化学的セルの前記一方の電極に近接して設けられ、低い酸素分圧では窒素酸化物を分解するが高い酸素分圧では窒素酸化物を分解しなくなる特性を有する触媒と、電気化学的セルの前記両電極間に電流を供給する手段と、電気化学的セルの前記一方の電極近傍の酸素分圧を測定する手段と、測定された酸素分圧が高い酸素分圧であるか低い酸素分圧であるかをそれぞれ判定する手段と、これらが判定された場合に前記両電極間に供給された電流をそれぞれ測定する手段と、測定された2つの電流値と酸素ガス成分に対する感度係数とを用いて窒素酸化物濃度

を算出する手段とを設けたことを特徴とする窒素酸化物濃度の計測装置。

2. 酸素イオン伝導性の固体電解質及びこれに接して設けられた少なくとも2つの電極からなる電気化学的セルと、この電気化学的セルの一方の電極を所定のガス拡散抵抗で被測定ガス存在空間に連通する拡散律速手段と、電気化学的セルの前記一方の電極に近接して設けられ、低い酸素分圧では窒素酸化物を分解するが高い酸素分圧では窒素酸化物を分解しなくなる特性を有する触媒と、電気化学的セルの前記両電極間に電流を供給する手段と、電気化学的セルの前記一方の電極近傍の酸素分圧を測定する手段とを2組有することを特徴とする請求項1記載の窒素酸化物濃度の計測装置。

3. 酸素イオン伝導性の固体電解質及びこれに接して設けられた少なくとも2つの電極からなる電気化学的セルと、この電気化学的セルの一方の電極を所定のガス拡散抵抗で被測定ガス存在空間に連通する拡散律速手段と、電気化学的セルの前記一方の電極に近接して設けられる触媒と、電気化

学的セルの前記両電極間に電流を供給する手段とを2組有し、この2組のうち一方の触媒として電気化学的セルの前記一方の電極近傍の酸素分圧に関係なく窒素酸化物を分解しない性質を有するものを採用するのに対し、他方の触媒として低い酸素分圧では窒素酸化物を分解するが低い酸素分圧では窒素酸化物を分解しなくなる特性を有するものを採用し、電気化学的セルの前記一方の電極近傍の酸素分圧をそれぞれ測定する手段と、酸素分圧に関係なく窒素酸化物を分解しない性質を有する触媒を採用した側について、前記両電極間に供給された電流を測定する手段と、低い酸素分圧で窒素酸化物を分解する特性を有する触媒を採用した側について、測定された酸素分圧が低い酸素分圧であるかどうかを判定する手段と、これが判定された場合に前記両電極間に供給された電流を測定する手段と、測定された2つの電流値と酸素ガス成分に対する感度係数とを用いて窒素酸化物濃度を算出する手段とを設けたことを特徴する窒素酸化物の計測装置。

窒素酸化物濃度を算出する手段とを設けたことを特徴とする窒素酸化物濃度の計測装置。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は窒素酸化物の計測装置、特に広域空域センサを応用したものに関する。

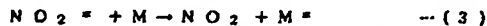
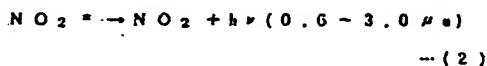
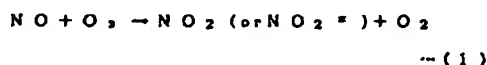
(従来の技術)

排気ガス中の窒素酸化物(NO_x)を計測する装置に化学発光分析計(CLD:Chemiluminescence Analyzer)が知られている(株)山崎堂発行内蔵機関、Vol.25, No.318(1986)第65頁、昭和55年同社発行「自動車工学全書4巻ガソリンエンジン」第399頁参照)。

これは、一酸化窒素(NO)とオゾン(O_3)が反応し、次式(1)~(3)に示すような二酸化窒素(NO_2)が生成する過程で、その一部がエネルギー的に不安定な励起状態の二酸化窒素となり、それが基底状態に戻るときに、近赤外線領域の波長(0.6~3.0 μm)の光を発する現象を利用した分析法で、発光強度が NO 濃度(NO の分子数)にほぼ

4. 酸素イオン伝導性の固体電解質及びこれに接して設けられた少なくとも2つの電極からなる電気化学的セルと、この電気化学的セルの一方の電極を所定のガス拡散抵抗で被覆したガス存在空間に連通する拡散律速手段と、電気化学的セルの前記一方の電極に近接して設けられ、低い酸素分圧では窒素酸化物を分解するが低い酸素分圧では窒素酸化物を分解しなくなる特性を有する触媒と、電気化学的セルの前記両電極間に電流を供給する手段と、電気化学的セルの前記一方の電極近傍の酸素分圧を測定する手段と、高い酸素分圧と低い酸素分圧をそれぞれ基準酸素分圧として設定する手段と、設定された基準酸素分圧を所定時間毎に切り替えて出力する手段と、出力された基準酸素分圧と前記測定された酸素分圧との比較に基づいて、測定された酸素分圧が高い酸素分圧であるか低い酸素分圧であるかを判定する手段と、これらが判定された場合に前記両電極間に供給された電流をそれぞれ測定する手段と、測定された2つの電流値と酸素ガス成分に対する感度係数とを用いて窒

比例することより、第23図に示すように放出される光を光電子増倍管2にて増幅し、電気信号に変換すると、サンプルガスの NO 濃度が測定される。



ここで、 NO_2^* は励起された状態の NO_2 、 $h\nu$ は発光エネルギー、 M は共存ガスの分子である。

なお、これらの反応式から分かるように、この分析法では NO にのみ感度を持っているため NO_2 をいったん NO に変元(または熱分解)するコンバータ(NO_x コンバータ)3を通して分析することになる。また、サンプルガス中に他の物質(炭酸ガス)があると、発光エネルギーの一部が吸収され、発光強度が減少する効果(総光効果)を生ずるが、この効果は低圧下で反応させるほど少ない

ため、反応槽1内を低圧にする真空ポンプ4が組み合わされている。

(発明が解決しようとする問題点)

ところで、このような計測装置では、反応槽1や充電子増倍管2さらに真空ポンプ4などを装備しているため装置全体が大きく、かつこれらを駆動するために大電力が要求されるので、ペンテアストには向いているものの、簡単に移動することができず、かつ自動車等の車両に搭載するには不向きである。このため、小型で運転も容易な計測装置が望まれることとなる。

この発明は、低い酸素分圧では NO_x を分解するが低い酸素分圧では NO_x を分解しなくなる特性を有する触媒を設けた広域空燃比センサを用いて NO_x を計測できるようにした装置を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

この発明は、第1図に示すように、酸素イオン伝導性の固体電解質102及びこれに接して設けられた少なくとも2つの電極103,104から

手段114とを設けた。

また、第2図に示すように、酸素イオン伝導性の固体電解質102A(102B)及びこれに接して設けられた少なくとも2つの電極103A,104A(103B,104B)からなる電気化学的セル101A(101B)と、この電気化学的セルの一方の電極103A(103B)を所定のガス拡散抵抗で被測定ガス存在空間105に連通する拡散律速手段106A(106B)と、電気化学的セルの前記一方の電極103A(103B)に近接して設けられ、低い酸素分圧では窒素酸化物(たとえば NO)を分解するが低い酸素分圧では窒素酸化物を分解しなくなる特性を有する触媒107A(107B)と、電気化学的セルの前記両電極103A,104A(103B,104B)間に電流を供給する手段108A(108B)と、電気化学的セルの前記一方の電極103A(103B)近傍の酸素分圧を測定する手段109A(109B)とを2組み有する。

また、第3図に示すように、酸素イオン伝導性

なる電気化学的セル101と、この電気化学的セルの一方の電極103を所定のガス拡散抵抗で被測定ガス存在空間105に連通する拡散律速手段106と、電気化学的セルの前記一方の電極103に近接して設けられ、低い酸素分圧では窒素酸化物(たとえば NO)を分解するが低い酸素分圧では窒素酸化物を分解しなくなる特性を有する触媒107と、電気化学的セルの前記両電極103,104間に電流(If)を供給する手段108と、電気化学的セルの前記一方の電極103近傍の酸素分圧を測定する手段109と、測定された酸素分圧が高い酸素分圧であるか低い酸素分圧であるかをそれぞれ判定する手段110,111と、これらが判定された場合に前記両電極103,104間に供給された電流をそれぞれ測定する手段112,113と、測定された2つの電流値(If(a)とIf(b))と酸素ガス成分(O_2)に対する濃度係数($\gamma_{\text{O}_2(a)}$ と $\gamma_{\text{O}_2(b)}$)およびゼロ出力値($\alpha(a)$ と $\alpha(b)$)とを用いて窒素酸化物濃度(たとえば NO 濃度 X_{NO})を算出する

の固体電解質102A(102B)及びこれに接して設けられた少なくとも2つの電極103A,104A(103B,104B)からなる電気化学的セル101A(101B)と、この電気化学的セルの一方の電極103A(103B)を所定のガス拡散抵抗で被測定ガス存在空間105に連通する拡散律速手段106A(106B)と、電気化学的セルの前記一方の電極103A(103B)に近接して設けられる触媒107A(107B)と、電気化学的セルの前記両電極103A,104A(103B,104B)間に電流を供給する手段108A(108B)とを2組有し、この2組のうち一方の触媒107Aとして電気化学的セルの前記一方の電極103A近傍の酸素分圧に関係なく窒素酸化物を分解しない性質を有するものを採用するのに対し、他方の触媒107Bとして低い酸素分圧では窒素酸化物(たとえば NO)を分解するが低い酸素分圧では窒素酸化物を分解しなくなる特性を有するものを採用し、電気化学的セルの前記一方の電極103A(103B)近傍の酸素分圧をそれぞれ

測定する手段109A(109B)と、酸素分圧に関係なく窒素酸化物を分解しない性質を有する触媒を採用した場合について、前記両電極103,104間に供給された電流を測定する手段112と、低い酸素分圧で窒素酸化物を分解する特性を有する触媒を採用した場合について、測定された酸素分圧が低い酸素分圧であるかどうかを判定する手段111と、これが判定された場合に前記両電極103,104間に供給された電流を測定する手段113と、測定された2つの電流値($I_{p(a)}$ と $I_{p(b)}$)と酸素ガス成分(O_2)に対する感度係数($702(a)$ と $702(b)$)およびゼロ出力値($\alpha(a)$ と $\alpha(b)$)を用いて窒素酸化物濃度(たとえば NO 濃度 X_{no})を算出する手段114とを設けた。

さらに、第4図に示すように、酸素イオン伝導性の固体電解質102及びこれに接して設けられた少なくとも2つの電極103,104からなる電気化学的セル101と、この電気化学的セルの一方の電極103を所定のガス拡散抵抗で被測定

ガス存在空間105に連通する拡散律速手段106と、電気化学的セルの前記一方の電極103に近接して設けられ、低い酸素分圧では窒素酸化物(たとえば NO)を分解するが、高い酸素分圧では窒素酸化物を分解しなくなる特性を有する触媒107と、電気化学的セルの前記両電極103,104間に電流を供給する手段108と、電気化学的セルの前記一方の電極103近傍の酸素分圧を測定する手段109と、高い酸素分圧と低い酸素分圧をそれぞれ基準酸素分圧として設定する手段115A,115Bと、設定された基準酸素分圧を所定時間毎に切り替えて出力する手段116と、出力された基準酸素分圧と前記測定された酸素分圧との比較に基づいて、測定された酸素分圧が高い酸素分圧であるか低い酸素分圧であるかを判定する手段117と、これらが判定された場合に前記両電極103,104間に供給された電流をそれぞれ測定する手段118と、測定された2つの電流値($I_{p(a)}$ と $I_{p(b)}$)と酸素ガス成分(O_2)に対する感度係数($702(a)$ と 702

(b))およびゼロ出力値($\alpha(a)$ と $\alpha(b)$)とを用いて窒素酸化物濃度(たとえば NO 濃度 X_{no})を算出する手段114とを設けた。

(作用)

本発明によれば、第1図ないし第4図に示すように、予め設定すべきは酸素成分に対する感度係数($702(a)$ と $702(b)$)とゼロ出力値($\alpha(a)$ と $\alpha(b)$)だけであり、これら感度係数およびゼロ出力値と測定された一対の電流値($I_{p(a)}$ と $I_{p(b)}$)とを用いて窒素酸化物濃度が算出される。

この場合に、装置全体の構成は、電気化学的セル101(101A,101B)と、測定極の酸素分圧を測定する手段109(109A,109B)と、酸素分圧測定手段からの信号を処理する装置とからなるのみであり、装置全体が可搬性を有してコンパクトにまとまる。さらに、排出ガス中に設けた電気化学的セルにて直接にセンシングされると、計測の応答性に優れる。

また、電気化学的セル101を第1図、第4図

に示すように、1つで構成する場合には、被測定ガスについての条件がほぼ同じになるので、第2図、第3図の場合よりも NOx 濃度の計測精度がさらに高まり、かつセンサの小型化もできる。

また、電気化学的セル101A,101Bを第2図、第3図に示すように2組とすれば、従来の広域空燃比センサを触媒を除いてそのまま用いることで、窒素成分の窒素酸化物濃度が計測される。

さらに、第3図に示すように、2組のうち一方の触媒107Aとして、電気化学的セルの一方の電極103A近傍の酸素分圧に関係なく窒素酸化物を分解しない性質を有するものとすれば、高価な白金触媒を採用する割合が減るので、コスト低減が図れる。また、酸素分圧が両方ともより安定な低い酸素分圧で良く、計測精度の向上が図れる。(実施例)

実施例を説明するのに先立って、この発明のもととなった窒素酸化物の計測理論を第5図ないし第11図を参照して説明する。

なお、センサの基本的構成は従来の広域空燃比

センサ(以下センサでも略称する)に負うところが大きい。ここに、広域空燃比センサの基本的な動作原理、基本特性等については、論文(「広域空燃比センサを用いた小型高応答空燃比計の開発」、自動車技術 Vol. 41, No. 12, 1987, 第1414頁ないし1418頁)に詳しい。このため、以下には一酸化窒素NOを中心にして話を進めるのであるが、その際に関係する部分についてこの論文を適宜引用するものとする。

(i) センサの動作原理

センサ本体11の構造とセンサ制御回路25とを第5図に示すと、酸素イオン伝導性の固体電解質(13)を選択的に透過する特性を有するジルコニア(13)を挟んで一対のリング状電極14, 15を配設した電気化学的セル(ポンピングセルともいう)12が層状に形成され、固体電解質13の中央において上下方向に孔17を貫通させることで、拡散室16を上部のセル外側と連通させている。ここに、被測定ガス(排出ガス)はこの導入孔17を介してポンピングセル12の一方の電極1

4に導かれるのであり、導入孔17が所定のガス拡散抵抗を有する拡散律速部として構成されている。

26はポンピングセル12の両電極14, 15間に電流を流し込む手段(電流供給手段)で、この電流値(センサ出力ともいう)I_pにて電極14近傍の酸素分圧を自由に設定することができる。たとえば、理論空燃比の酸素分圧とするためには、希薄燃焼時(過剰O₂が存在する)に、電流を破線矢印の方向に流すことにより、過剰のO₂をセル外側に汲み出し、この逆に過濃燃焼時(可燃成分CO, H₂が存在する)には、破線矢印の方向に電流を流すことにより、セル外側の排出ガス中から過剰燃料分のO₂を拡散室16内に汲み入れる(主にCO₂を還元して得られる)ことができるからである。

ここに、キルンストによれば電極14近傍の酸素分圧に応じて次式で示す起電力(E)が発生することが知られている。

$$E = (RT/4F) \ln[(\text{基準値の酸素分圧})$$

/(測定値の酸素分圧)]

…①

ただし、Rは気体定数、Fはファラデー定数、Tは素子の絶対温度、lnは自然対数である。

同式①によれば基準値と測定値との酸素分圧比に応じた出力が得られることを意味する。たとえば、基準値の酸素分圧を大気中の酸素分圧(ほぼ0.209気圧)、温度を1073Kにとると、測定値の酸素分圧に対する起電力Eの関係は第6図に示すところとなり、同図によれば測定値の酸素分圧が起電力Eに変換されることが分かる。

このため、同じく酸素イオン伝導性の固体電解質20を挟んで一対の電極21, 22を配設した層状の第2の電気化学的セル(センシングセルともいう)19を前記電気化学的セル12と積層して形成する一方で、電極21を電極14の近傍に設け、大気導入室23に大気を導入すれば、一方の電極21が測定値、他方の電極22が基準値となり、ここに第2の電気化学的セル19とこの電気化学的セルの両電極21, 22間の電圧(V_s)

を測定する手段とから酸素分圧測定手段が構成される。

次に、センサ出力I_pの絶対値(図では単にI_pで示す)と電圧V_sとの間には、第7図に示す関係が得られる。この場合、電極14の近傍に存在する被測定ガス中の酸素分圧が低い領域ではNOを分解し、この逆に酸素分圧が高い領域ではNOを分解しなくなる特性を有する触媒18を電極14に近接して設けておくと、電極14近傍のNO濃度が増すほどI_pが増大する。つまり、NO濃度とI_pとが対応するのである。

なお、NOを分解する触媒には公知の白金(Pt)やロジウム(Rh)があり、白金のように電極材を兼ねる触媒であれば、電極14あるいは21を白金で形成すれば良く、改めて触媒を設ける必要はない。

いま、V_sとして、酸素分圧が低い領域での値(たとえば0.4V)と、酸素分圧が高い領域での値(たとえば0.1V)を選び、NO濃度を横軸として描き直せば、第8図に示す関係が得られる。

図より、 $V_s = 0.4 \text{ V}$ の場合は、 I_p が NO 濃度に比例して大きくなるのに対し、 $V_s = 0.1 \text{ V}$ の場合には NO 濃度に比例なく横軸に平行な直線となる。後者の場合に NO 濃度に対して反応しなくなる理由は、触媒が同四の酸素分圧によって NO を分解(つまり NO を還元)できなくなるため、その還元効率は触媒の種類に依存する。たとえば、白金であれば、第 9 図に示すように、 10^{-2} 程度($V_s = 0.1 \text{ V}$ に相当する)を超える高い酸素分圧になると、還元効率が零となっている。なお、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 程度の低い酸素分圧が $V_s = 0.4 \text{ V}$ に相当する。

したがって、第 7 図と第 8 図より分かることは、 V_s が 0.4 V (一定値)を維持するように I_p を変化させると、平衡状態での I_p の値が NO 濃度に比例するということである。なお、一定値として選択する値は、第 7 図において V_s が変化しても I_p が殆んど変化しない領域であればよく、 0.4 V に設定される訳ではない。

ここに、 V_s を一定値に保つには、一定値制御

系を構成すればよく、第 5 図においては、維持すべき一定値を基準電圧(V_B)として、この V_B と V_s とを比較器としての差動アンプ 27 に入力し、 V_B と V_s の差を電流供給手段 26 にフィードバックして I_p を増減させることで、 V_s が V_B と一致するように制御される。そして、平衡値に落ち着いた I_p が電流測定手段 28 にて測定される。

一方、センサ出力 I_p とガス成分濃度との関係は、ネルンストの式を用いて表せば、次式②となる。

$$I_p = (nF/RT)P \cdot D \cdot (A/\delta)X \quad \text{②}$$

ここで、 n は電極反応における電荷の数、 P はガス圧力、 A は拡散室 16 の拡散有効断面積、 δ は拡散室 16 の拡散有効距離、 D は導入孔 17 にて定まる燃焼成分の拡散係数、 X はガス成分の濃度である。なお、 F, R, T の意味は式①と同じである。

この式②によってもセンサ出力 I_p がガス成分濃度(X)に比例する特性をもって動作することがわかる。つまり、第 8 図はガス成分として NO を

選んだ場合の特性であった。

(ii) 排出ガス組成とセンサ出力特性

エンジンの排出ガス組成は、理論上は燃料の組成が定まれば燃焼反応式(水性ガス反応を含む)で求められる。ここに、燃焼反応式で求められる成分のモデルガスを用いて、ガス成分($\text{O}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{NO}, \text{HC}$)の濃度とセンサ出力の関係を実験すると、センサ出力 I_p (正しくは絶対値)は、第 10 図に示すように、それぞれのガス濃度に比例した出力として得られる(温度、圧力一定)。なお、 $(\text{NO})_A, (\text{NO})_B$ はそれぞれ $V_B = 0.1 \text{ V}, 0.4 \text{ V}$ とした場合の特性である。

ここに、各ガス成分濃度に対するセンサ出力 I_p の傾き(この傾きを以下「感度係数」と称す)は、前式②に基づくガス成分固有の値を持つことになる。たとえば、 $(\text{NO})_B$ に対しては O_2 のほぼ $1/2$ の出力が得られている。なお、感度係数は、単位濃度当たりの電流出力の形で示し、 $nA/\%$ の単位を用いる。

また、計算で求められる上記以外のガス成分(N

$2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$)については、前式②において n (電極反応における電荷の数)が零であるため、センサ出力に関係しない。この結果から、センサ出力は、排出ガス組成(希薄空燃比領域では $\text{O}_2, \text{HC}, \text{NO}$ 濃度、濃燃領域では $\text{CO}, \text{H}_2, \text{HC}, \text{NO}$ 濃度)と一定の関係があることが分かる。

以上、センサの基本特性から、センサ出力 I_p は空燃比の全域にわたり次式③で表すことができる。

$$I_p = \gamma_{\text{O}_2} X_{\text{O}_2} + \gamma_{\text{CO}} X_{\text{CO}} + \gamma_{\text{H}_2} X_{\text{H}_2} + \gamma_{\text{HC}} X_{\text{HC}} + \gamma_{\text{NO}} X_{\text{NO}} + \alpha \quad \text{③}$$

ここで、 $X_{\text{O}_2}, X_{\text{CO}}, X_{\text{H}_2}, X_{\text{HC}}, X_{\text{NO}}$ は各ガス成分($\text{O}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{HC}, \text{NO}$)の濃度(%), $\gamma_{\text{O}_2}, \gamma_{\text{CO}}, \gamma_{\text{H}_2}, \gamma_{\text{HC}}, \gamma_{\text{NO}}$ は各ガス成分($\text{O}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{HC}, \text{NO}$)に対する感度係数($nA/\%$)、 α は各ガス成分がゼロの場合のセンサ出力(このセンサ出力を以下「ゼロ出力」という)である。なお、この式③は $V_B = 0.4 \text{ V}$ とした場合の式であり、 $V_B = 0.1 \text{ V}$ とした場合

合には第5項目はない。

(四) NO 濃度の算出

第5図において、 V_B を0.1Vに設定したセンサと、0.4Vに設定した一対のセンサを用いる。この場合に、一対のセンサを区別するため改めてセンサA、センサBと略称することにし、各センサ出力には添字A、Bを付して区別すると、センサA($V_{BA}=0.1V$ のもの)についてのセンサ出力(I_{PCA})は次式(4)で与えられる。

$$\begin{aligned} I_{PCA} = & \gamma_{O_2}(A) \cdot X_{O_2} \\ & + \gamma_{CO}(A) \cdot X_{CO} \\ & + \gamma_{H_2}(A) \cdot X_{H_2} \\ & + \gamma_{HC}(A) \cdot X_{HC} \\ & + \alpha(A) \end{aligned} \quad \dots(4)$$

ここで、 X_{O_2} 、 X_{CO} 、 X_{H_2} 、 X_{HC} は排出ガス中の各ガス成分(O_2 、 CO 、 H_2 、 HC)の濃度(%), $\gamma_{O_2}(A)$ 、 $\gamma_{CO}(A)$ 、 $\gamma_{H_2}(A)$ 、 $\gamma_{HC}(A)$ は各ガス成分に対応するセンサAについての感度係数(=A/%), $\alpha(A)$ はセンサAについてのゼロ出力である。

濃度(X_{NO})が定量されるように見える。ところが、各センサA、Bの O_2 、 CO 、 H_2 、 HC 、 NO に対する感度係数は概ね第11図に示すレベルであるため、 NO に対する感度係数($\gamma_{NO}(B)$)は小さく、かつ排出ガス中の NO 濃度も O_2 、 CO 、 H_2 などに比して低い(数百~数千ppm)ので、実際に得られる電流レベルはセンサ毎のバラツキの中に入ってしまう。このため、単なるセンサ出力差($I_{PCB} - I_{PCA}$)では、 NO 濃度を定量することができない。

しかしながら、次に示す理論に基づけば、 NO に対する感度係数を測定しなくとも、両センサ出力を用いて、 NO 濃度を計測することができる。

この理論を述べると、センサA、Bの特性として、次式(6A)~(6C)の関係があることが分かっている。ただし、同式において、 γ は各ガス成分(CO 、 H_2 、 HC)に対する感度係数と O_2 に対する感度係数との比で、無名数である。

$$\begin{aligned} \gamma_{CO}(A) / \gamma_{O_2}(A) \\ = \gamma_{CO}(B) / \gamma_{O_2}(B) \end{aligned}$$

同様にして、センサB($V_{BB}=0.4V$ のもの)についてのセンサ出力(I_{PCB})は次式(5)で与えられる。

$$\begin{aligned} I_{PCB} = & \gamma_{O_2}(B) \cdot X_{O_2} \\ & + \gamma_{CO}(B) \cdot X_{CO} \\ & + \gamma_{H_2}(B) \cdot X_{H_2} \\ & + \gamma_{HC}(B) \cdot X_{HC} \\ & + \gamma_{NO}(B) \cdot X_{NO} \\ & + \alpha(B) \end{aligned} \quad \dots(5)$$

ここで、 $\gamma_{O_2}(B)$ 、 $\gamma_{CO}(B)$ 、 $\gamma_{H_2}(B)$ 、 $\gamma_{HC}(B)$ 、 $\gamma_{NO}(B)$ は各ガス成分(O_2 、 CO 、 H_2 、 HC 、 NO)に対応するセンサBについての感度係数(=B/%), $\alpha(B)$ はセンサBについてのゼロ出力である。また、 X_{NO} は NO 濃度(%)である。

ここに、式(4)、(5)の相違は式(5)には X_{NO} の項(第5項目)がある点とゼロ出力値($\alpha(A)$ と $\alpha(B)$)である。ただ、 $\alpha(A)$ と $\alpha(B)$ については予め求めておけば良い。

したがって、式(4)、(5)の差をとれば、 NO

$$= \gamma_{CO}(\text{一定値}) \quad \dots(6A)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{H_2}(A) / \gamma_{O_2}(A) \\ = \gamma_{H_2}(B) / \gamma_{O_2}(B) \\ = \gamma_{H_2}(\text{一定値}) \end{aligned} \quad \dots(6B)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{HC}(A) / \gamma_{O_2}(A) \\ = \gamma_{HC}(B) / \gamma_{O_2}(B) \\ = \gamma_{HC}(\text{一定値}) \end{aligned} \quad \dots(6C)$$

そこで、これらの式を前式(4)、(5)に代入すると、

$$\begin{aligned} I_{PCA} = & \gamma_{O_2}(A) \cdot (X_{O_2} + \\ & X_{CO} \gamma_{CO} + X_{H_2} \gamma_{H_2} + X_{HC} \gamma_{HC}) \\ & + \alpha(A) \end{aligned} \quad \dots(7)$$

$$\begin{aligned} I_{PCB} = & \gamma_{O_2}(B) \cdot (X_{O_2} + \\ & X_{CO} \gamma_{CO} + X_{H_2} \gamma_{H_2} + X_{HC} \gamma_{HC} \\ & + X_{NO} \gamma_{NO} + \alpha(B)) \end{aligned} \quad \dots(8)$$

となるので、

$$K = X_{O_2} + X_{CO} + X_{H_2} + X_{H_2O} + X_{H_2O} + X_{H_2O}$$

と置くと、次式(9)、(10)が得られる。

$$I_P(A) = \gamma_{O_2}(A) \cdot K + \alpha(A) \quad \text{---(9)}$$

$$I_P(B) = \gamma_{O_2}(B) \cdot K + X_{NO} \gamma_{NO} + \alpha(B) \quad \text{---(10)}$$

式(9)、(10)よりKを消去して、 X_{NO} について整理する。

$$X_{NO} = \frac{(I_P(B) - \alpha(B)) - (\gamma_{O_2}(B) / \gamma_{O_2}(A)) \cdot (I_P(A) - \alpha(A))}{\gamma_{NO}} \quad \text{---(11)}$$

ここでも、

$$\gamma_{NO}(B) / \gamma_{O_2}(B) = \gamma_{NO}(\text{一定値}) \quad \text{---(12)}$$

であることを考慮して、これを式(11)に代入すると、次式(13)が最終的に得られる。

$$X_{NO} = \frac{(I_P(B) - \alpha(B)) - (\gamma_{O_2}(B) / \gamma_{O_2}(A)) \cdot (I_P(A) - \alpha(A))}{\gamma_{NO} - \gamma_{O_2}(B)} \quad \text{---(13)}$$

式(13)は、センサA、Bについて O_2 に対する感度係数($\gamma_{O_2}(A)$ 、 $\gamma_{O_2}(B)$)とゼロ出力($\alpha(A)$ 、 $\alpha(B)$)を予め求めておけば(なお、 γ_{NO} は固有の値)、センサA、Bで実際に測定される $I_P(A)$ 、 $I_P(B)$ を用いて、 X_{NO} つまりNO濃度が計算で求められることを示している。したがって、この式(13)によれば、NO濃度のような微量成分(数千ppm)であっても確実に計測することができる。しかも、感度係数も各センサに対し O_2 についてだけ予め求めておくだけで良く、極めて簡単である。

なお、センサBは低い酸素分圧($10^{-4} \sim 10^{-5}$ 気圧)であるため、センサBについてのゼロ出力($\alpha(B)$)は理論的にはほぼゼロであり、 $\alpha(B) = 0$ としても良い。

これで、理論的な説明を終え、次に実施例を説明する。この場合、実施例としては、最終的に $I_P(A)$ と $I_P(B)$ が得られる構成であれば良いので、様々なタイプが考え得るが、以下には3つの実施例を挙げるに止める。

第12図～第15図は第1実施例で第3図に対応する。第13図と第14図は、一対のセンサ本体11A、11Bの構造を示し、触媒の特性以外は特性の揃ったものを用意している。触媒については、一方のセンサ42Bについて測定値の酸素分圧が低い領域でNOを分解する特性を有するものであるのに対し、他方のセンサ42Aについては測定値の酸素分圧に関係なくNOを分解しないものとしている。つまり、第5図のところで説明したように、酸素分圧が低い領域でNOを分解する触媒18を一対のセンサA、Bの双方とも設けておき、そのうち一方のセンサAについての基準電圧 $V_{B/A}$ を高くすることでNO濃度に感応させないようにするのではなく、この実施例では触媒自体のほうでNO濃度に感応させないようにす

るのである。言い替えると、一方のセンサAについては酸素分圧測定手段にて測定される酸素分圧を所定値にするものであるともいえる。

具体的には一方のセンサ42Bについての電極21Bを白金で形成するのに対し、他方のセンサ42Aの電極21Aについては測定値の酸素分圧に関係なくNOを分解しない電極材を採用する。このような電極材には、公知のペロブスカイト型複合酸化物(たとえばランタンストロンチウム鉄酸化物 $La_{1-x}Sr_xFeO_3$)やホタル石型酸化物(たとえばセリア系(CaO_2))、 $(LaO_{1.5})$ などがある。

この結果、センサ42Aについての基準電圧 $V_{B/A}$ はセンサ42Bの基準電圧 $V_{B/B}$ (0.4V)と同じで良いことになる。よって前述のごとく、この場合両センサとも低い酸素分圧であるため、ゼロ出力($\alpha(A)$ 、 $\alpha(B)$)は式(13)において、 $\alpha(A) = 0$ 、 $\alpha(B) = 0$ としても良い。

なお、一対のセンサ本体11A、11Bは、第12図で示すように、排気管41に対して逆設し

て設けられる。31A, 31Bはヒータ、32A, 32Bはヒータ用電源である。

第12図において43A, 43Bはセンサ温度設定器で、各センサ42A, 42Bについて予め求めた $702(\alpha), 702(\beta)$ を設定する。また、44A, 44Bはゼロ出力設定器で、各センサ42A, 42Bについて予め求めた $a(\alpha), a(\beta)$ を設定する。センサ温度設定器43A, 43Bからの信号およびゼロ出力設定器44A, 44Bからの信号と、一対のセンサ42A, 42Bからの $I_P(\alpha), I_P(\beta)$ とをマイクロコンピュータからなる演算装置45に入力させ、演算装置45において、第15図に示す動作を行わせて X_{NO} を計算させる。求めた X_{NO} は出力装置46にてアナログ表示器(またはデジタル表示器)に出力させる。

この例によれば、予め設定すべきは O_2 に対する感度係数およびゼロ出力だけあり、いかなる感度係数およびゼロ出力を持つ一対のセンサ42A, 42B間においても、感度以外の特性が揃ってい

れば、予め設定したセンサ毎の感度係数($702(\alpha), 702(\beta)$)およびゼロ出力($a(\alpha), a(\beta)$)と各センサ出力($I_P(\alpha), I_P(\beta)$)とを使って演算することで、NO濃度が精度良く測定され表示される(ステップ51~56)。

この場合に、全体の構成は、第12図に示す通り一対のセンサ42A, 42Bとセンサ42A, 42Bからの信号を処理する装置(センサ温度設定器43A, 43B, ゼロ出力設定器44A, 44B, 演算装置45, 出力装置46)とからなるのみであり、装置全体が可搬性を有してコンパクトにまとまり、かつ極めて安価なものとなることができ、

この結果、車両に容易に装置することができ、ベンチテストだけでなく実車走行を行っての計測をすることもできる。その際、排気ガスをサンプルバックに集めることなく、排気管41より直接にセンシングしているので、応答性に極めて優れ、各種の運転条件に対応したNO濃度の把握が容易となる。

また、第13図、第14図に示すセンサ本体構

造とするのであれば、電極21A, 21B部分の変更をするだけで済み、後は従来の広域空燃比センサを製造するのと同じ工程で製作することができる。つまり、従来の広域空燃比センサを殆んど変更することなく用いることで、NOを計測することができるので、コストアップを招かず済み。

さらに、一方のセンサ本体11Aについてはその電極21Aに高価な白金触媒を採用しないで済むので、コスト低減を図ることができる。

また、酸素分圧が両方ともより安定な低い酸素分圧で良く、計測精度の向上が図れる。

次に、第16図ないし第19図は第2実施例で第2図に対応する。第16図は一対のセンサ本体の構成図、第17図は一対のセンサ本体を構成する各部を上下に離して示した斜視図、第18図は一対のセンサ本体に対応するセンサ制御回路の構成図、第19図は演算装置の構成図である。

この例は、第16図、第17図に示すように一対のセンサ本体11A, 11Bを1つのアルミナ基板51上に一体に構成したものである。一対の

センサ本体11A, 11Bを別個に設ける構成であると、同じような特性のものを揃えていても、センサ本体の晒される雰囲気温度や、被測定ガスの温度、圧力、流速などがセンサ出力に大きく影響するため、これらの条件が同一でない場合に計測精度が低下することがあるからである。たとえば、被測定ガス温度を相違させた場合の測定値近傍の酸素分圧と起電力Eの関係を第20図に示すと、特に酸素分圧が高い領域においてガス温度に対する変化が大きく、これによって高い酸素分圧のときのセンサ出力 I_P がNO濃度に関係なく変化している。つまり、一対のセンサ本体の晒されるガス温度が違えば両者の酸素分圧にずれが生じ、このずれ分が計測精度の誤差となるのである。

これに対して、一対のセンサ本体11A, 11Bを第16図に示すように一体に構成すれば、センサ本体の特性を揃えることができるばかりか、被測定ガスについての条件をほぼ同じにすることができるので、NO濃度の計測精度をさらに高めることができるのである。また、第1実施例より

も装置を小型化することができる。

なお、この例では第1実施例と相違して、一対のセンサ本体の各電極21A, 21Bとも測定極の酸素分圧が低い領域でNOを分解する電極材(白金)を用いている。したがって、第18図では一方のセンサについての基準電圧 V_{ss} に高い電圧(0.4V)を考えているのに対し、電力のセンサについての基準電圧 V_{ss} には低い電圧(0.1V)を考えている。なお、両基準電圧 V_{ssA} , V_{ssB} の向きが第1実施例と相違するが、要は基準電圧が差動アンプ27A, 27Bにマイナス入力として入れれば構わない。

また、この例では、第18図に示すように、各検出抵抗(R1)とこの抵抗同の電圧を測定する手段55A, 55Bとから一対の電流測定手段を構成し、 $I_{p(A)}$, $I_{p(B)}$ の代わりに電圧値 V_{iA} , V_{iB} として扱っている。第17図において、31はヒータ、52は大気導入板、53はスベータである。

また、酸素分圧を一定に保つ手段としては、(イ

)排気温度が200~900℃と変化してもヒータ31への供給電圧を制御してセンサ本体温度を一定に保つ、(ロ)センサ本体温度を測定し、測定したセンサ本体温度に応じて基準電圧を変化させるなどが考えられる。

次に、第21図、第22図は第3実施例で第4図に対応する。この例はセンサ本体11およびセンサ制御回路を1つずつしか設けていなくとも、2つのセンサ出力 $I_{p(A)}$, $I_{p(B)}$ が得られるようにしたものである。たとえば、第21図に示すように、2つの基準電圧 V_{ssA} (0.1V)と V_{ssB} (0.4V)をそれぞれ設定する設定器61, 62と、CPU67からの信号にて駆動される所定時間毎に切換えられるスイッチ63とを設けておくと、切換スイッチ63が図示の位置にある場合に $I_{p(A)}$ が出力され、スイッチ63が切換えられることにより $I_{p(B)}$ が出力されることになる。この様子を第22図に示す。

つまり、この例は時分割方式であり、この例によればセンサ本体11、センサ制御回路が各1個

でよく、センサ本体11の固体電解に基づく $I_{p(A)}$, $I_{p(B)}$ への影響が低減されるので、第1実施例や第2実施例よりも計測精度がさらに高まる。また、センサ本体11についての小型化の程度は第2実施例の場合よりも大きい。

ただし、応答性の点では、 $I_{p(A)}$, $I_{p(B)}$ を逐次して検出する第1実施例や第2実施例のほうが優る。センサ出力は正確には第22図に示すように1次の応答遅れ曲線で立ち上がるものだからである。なお、センサ出力が平衡値に達するまでの時間は、エンジン負荷とエンジン回転数に応じて変化するので、切換時間(たとえば1や12)を負荷と回転数に応じて可変とすることもできる。

第21図において、65は電流電圧変換器、66はA/D変換器、68は温度係数設定器、69はゼロ出力設定器、70は発光ダイオードを用いた表示器、71はD/A変換器である。

ここでは、一例としてNOを挙げて説明したが、他の窒素酸化物(NO_2 , NO , 等)についても熱

感を相違させることで同様に適用することができる。

(発明の効果)

本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

請求項1~4の計測装置においては、酸素イオン伝導性の固体電解質及びこれに接して設けられた少なくとも2つの電極からなる電気化学的セルの一方の電極に排気流通手段を介して被測定ガスを導くとともに、この電極に低い酸素分圧では窒素酸化物を分解するが低い酸素分圧では窒素酸化物を分解しなくなる特性を有する熱感度を近接して設け、かつこの電極近傍の酸素分圧を測定する手段と、測定された酸素分圧に応じて電気化学的セルの両電極間に供給する電流を測定する手段と、この測定された電流値と酸素ガス成分に対する温度係数とを用いて窒素酸化物濃度を算出する手段とを設けたので、装置全体が軽量かつ可搬性を有して、車両への装着が容易となるとともに、コスト低減が図れ、かつ応答性にも優れる。

請求項1,4の計測装置においては、電気化学的セルと酸素分圧測定手段が1組だけであるので、被測定ガスについての条件がほぼ同じになり、NO_x濃度の計測精度をさらに高めることができるばかりか、センサの小型化もできる。

請求項2の計測装置においては、従来の広域空燃比センサを殆んど変更することなく用いることができるので、コストアップを招かずに済む。

請求項3の計測装置においては、2組のうち一方の触媒として高価な白金を使わずに済むので、コストの低減が図れる。また、酸素分圧が両方ともより安定な低い酸素分圧で良く、計測精度の向上が図れる。

図面の簡単な説明

第1図はこの発明の請求項1についてのクレーム対応図、第2図ないし第4図はこの発明の請求項2ないし4についてのクレーム対応図、第5図はセンサの作動原理を説明するための概略図、第6図は測定値の酸素分圧に対する起電力Eの特性図、第7図は測定値で測定される電圧V₀に対する

センサ出力I_Pの特性図、第8図はNO濃度に対するセンサ出力I_Pの特性図、第9図は白金についてのNO還元効率を示す特性図、第10図は各ガス成分濃度に対するセンサ出力I_Pの特性図、第11図は各ガス成分に対する感度係数の実験値の一例を示す表図である。

第12図はこの発明の第1実施例の装置全体図、第13図と第14図はこの実施例の一方のセンサ本体の構造とセンサ制御回路を示す概略図、第15図はこの実施例の制御動作を説明するための流れ図である。

第16図は第2実施例のセンサ本体の構造を示す概略図、第17図はこの実施例のセンサ本体を構成する各部を離して示した斜視図、第18図はこの実施例の一方のセンサ制御回路を示す概略図、第19図はこの実施例の演算装置を示すブロック図、第20図はガス温度を相違させた場合の起電力Eの特性図である。

第21図は第3実施例の装置全体図、第22図はこの実施例の作用を説明するための流れ図、第

23図は従来例の概略図である。

11…センサ本体、11A,11B…一方のセンサ本体、12…電気化学的セル、12A,12B…一方の電気化学的セル、13…固体電解質、14,15…一方の電極、16…拡散室、16A,16B…拡散室、17…導入孔、17A,17B…導入孔、18…触媒、19…第2の電気化学的セル、19A,19B…一方の第2の電気化学的セル、20…固体電解質、21,22…一方の電極、25…センサ制御回路、25A,25B…一方のセンサ制御回路、26…電流供給手段、26A,26B…一方の電流供給手段、27…送動アンプ、27A,27B…一方の送動アンプ、28…電流測定手段、42A,42B…一方のセンサ、43A,43B…感度係数設定器、44A,44B…ゼロ出力設定器、45…演算装置、46…出力装置、55A,55B…電圧測定手段、61,62…基準電圧設定器、63…切換スイッチ、64…送動アンプ、67…CPU、68…感度係数設定器、69…ゼロ出力設定器、101…電気化学的

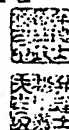
セル、101A,101B…一方の電気化学的セル、102…固体電解質、103,104…電極、106…拡散排阻手段、106A,106B…拡散排阻手段、107…触媒、107A,107B…触媒、108…電流供給手段、108A,108B…電流供給手段、109…酸素分圧測定手段、109A,109B…酸素分圧測定手段、110…高い酸素分圧判定手段、111…低い酸素分圧判定手段、112,113…電流測定手段、114…窒素酸化物濃度算出手段、115A,115B…基準酸素分圧設定手段、116…切換手段、117…酸素分圧判定手段、118…電流測定手段。

特許出願人

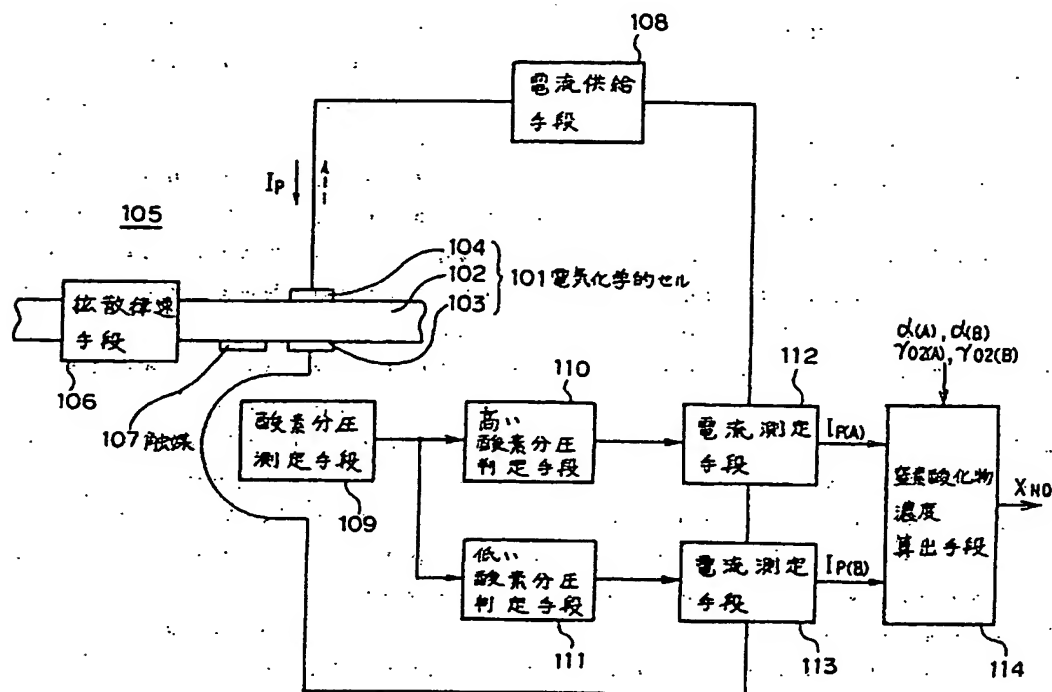
日産自動車株式会社

代理人 弁理士 後藤政喜

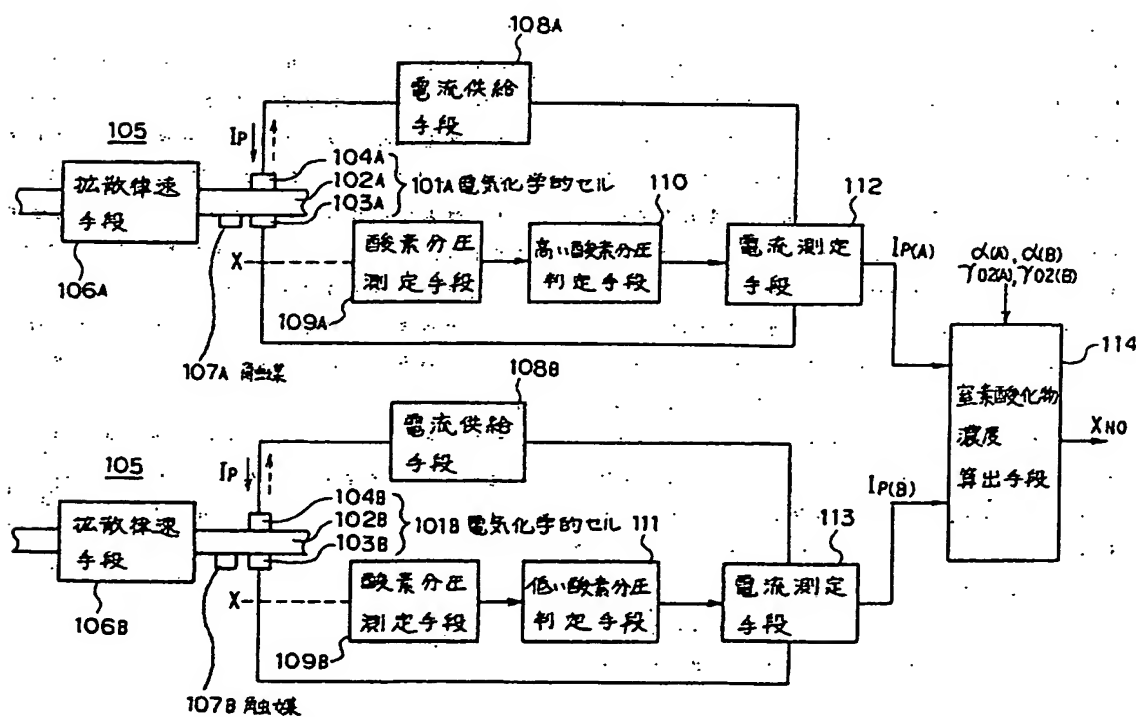
代理人 弁理士 松田高夫



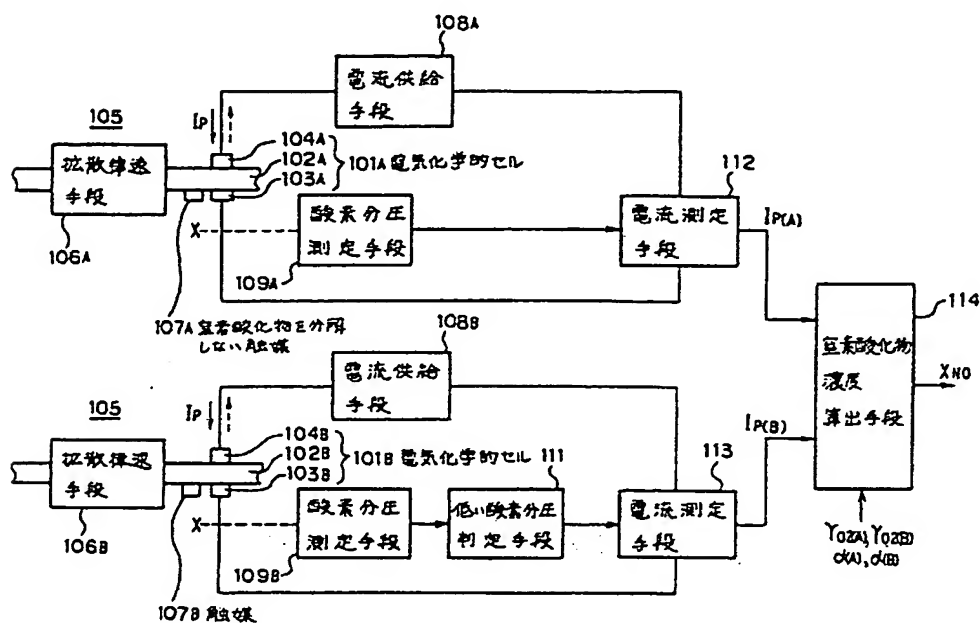
第 1 図



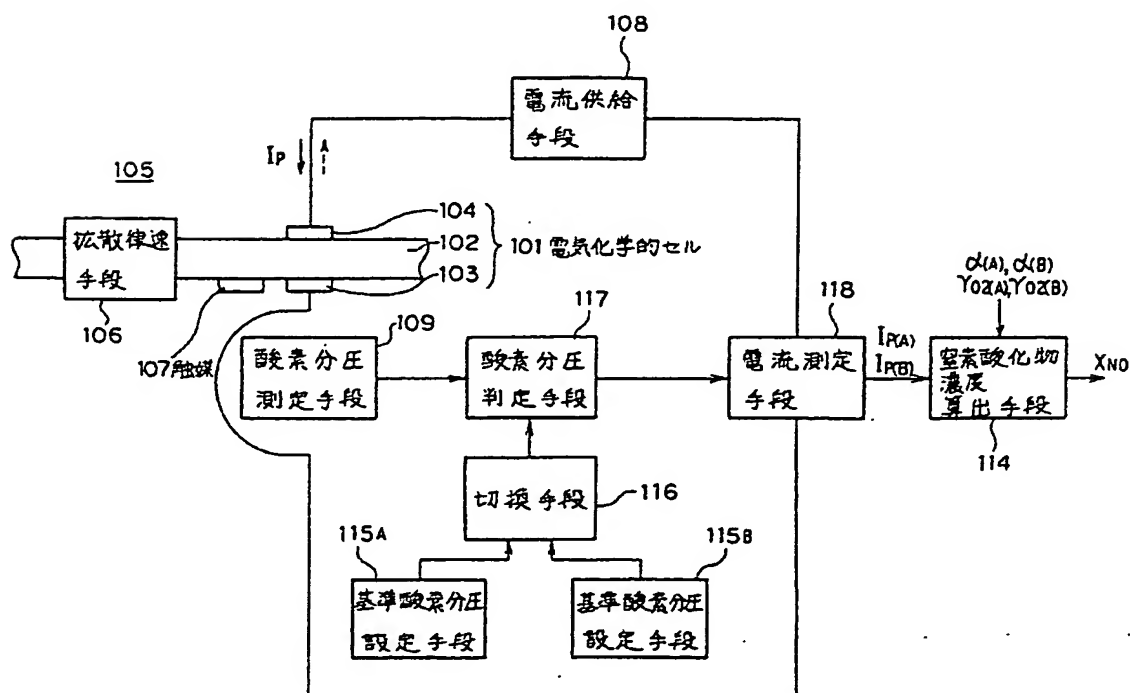
第 2 図



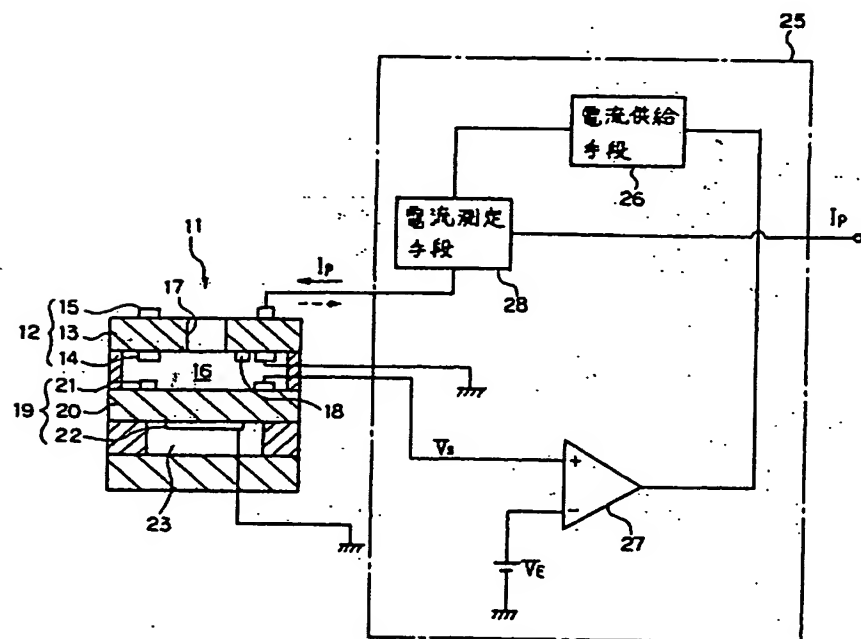
第 3 図



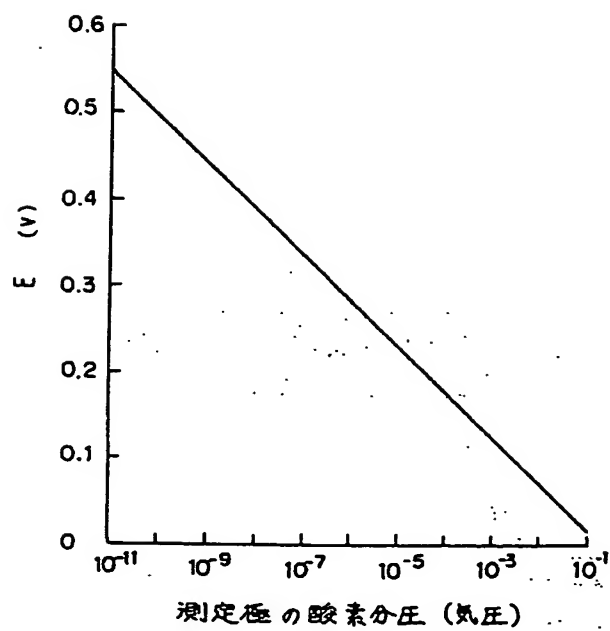
第 4 図



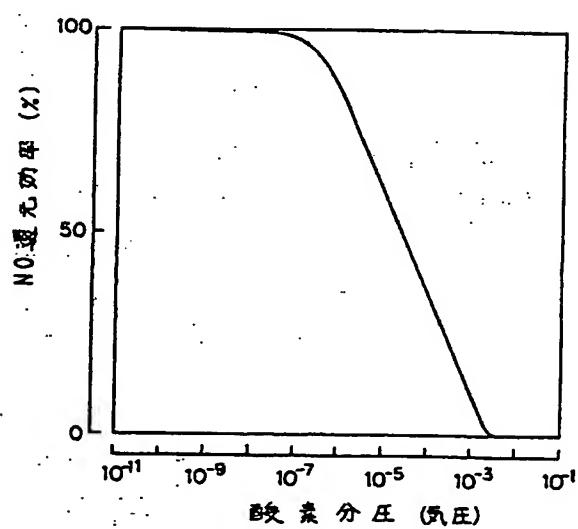
第 5 図



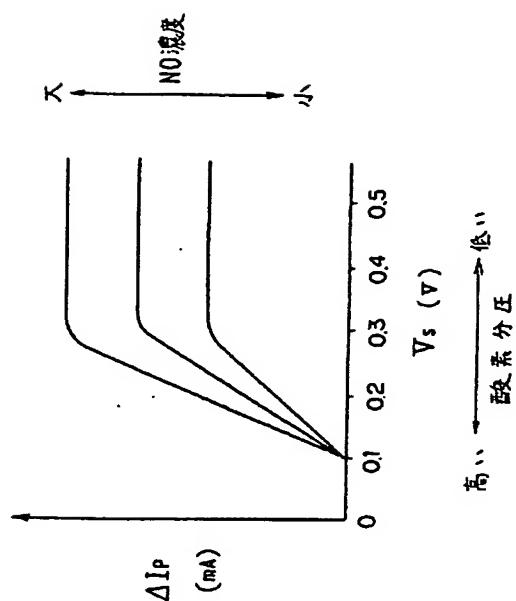
第 6 図



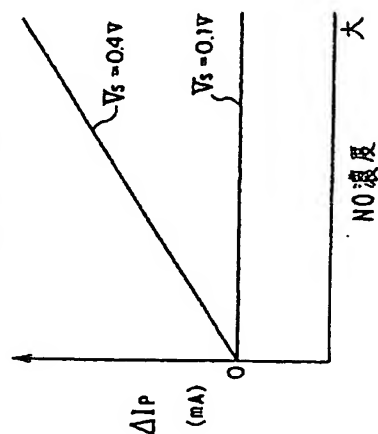
第 9 図



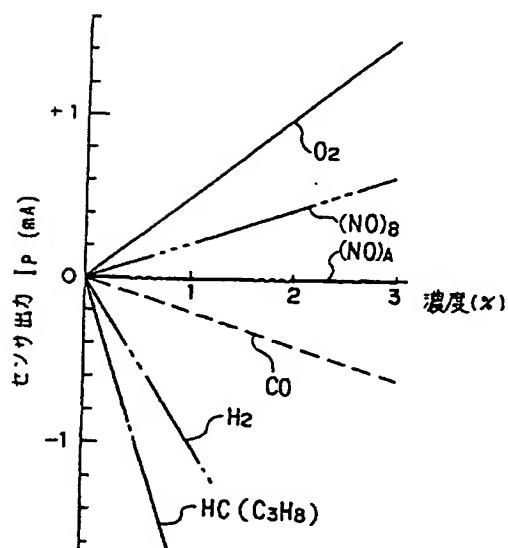
第7図



第8図



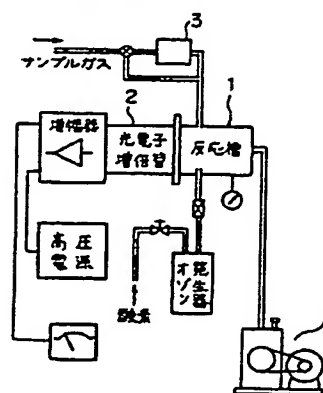
第10図



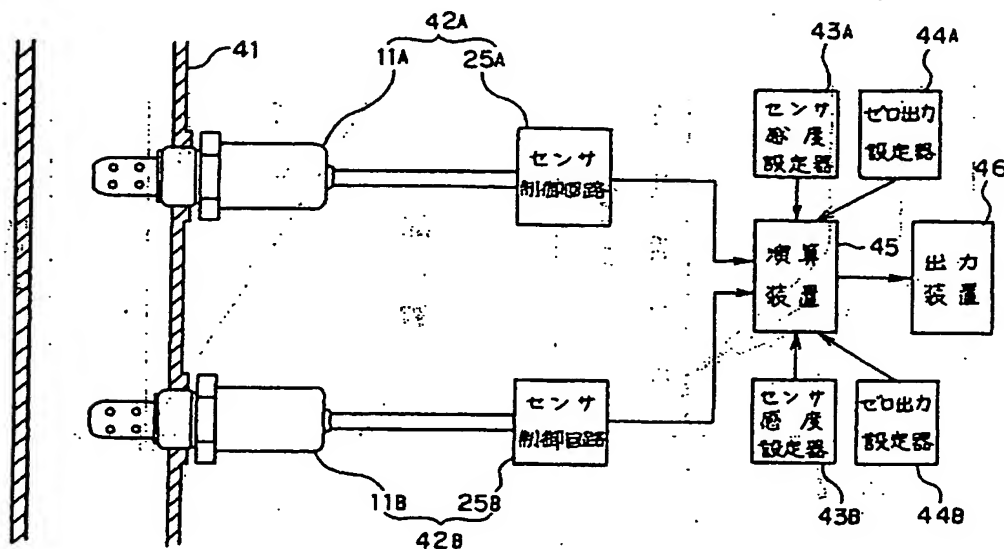
第11図

	各ガスの感度係数 (mA/x)				
	O ₂	CO	H ₂	HC	NO
センサA	+0.4 +0.8	-0.2 -0.4	-1.0 -1.5	-1.2 -2.4	0
センサB	+0.4 +0.8	-0.2 -0.4	-1.0 -1.5	-1.2 -2.4	+0.2 +0.4

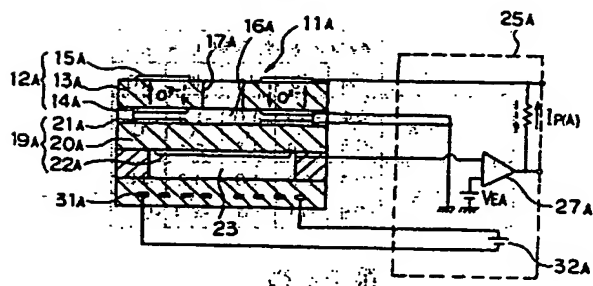
第23図



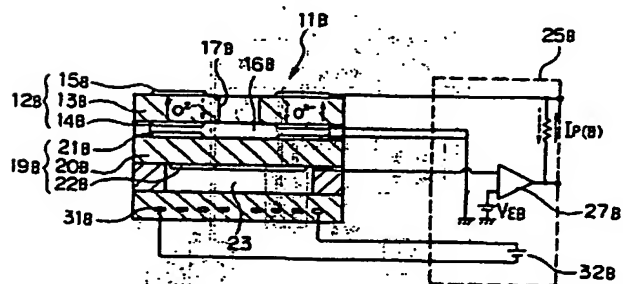
第 12 図



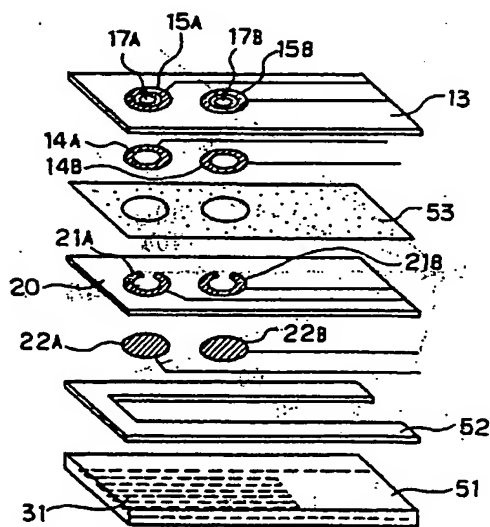
第 13 図



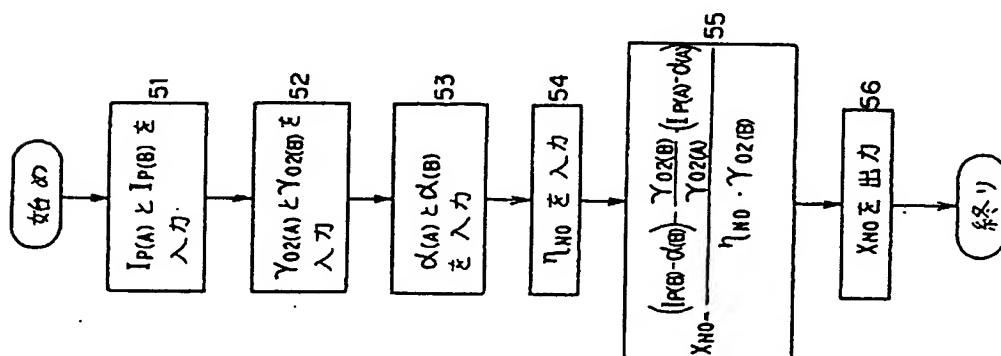
第 14 図



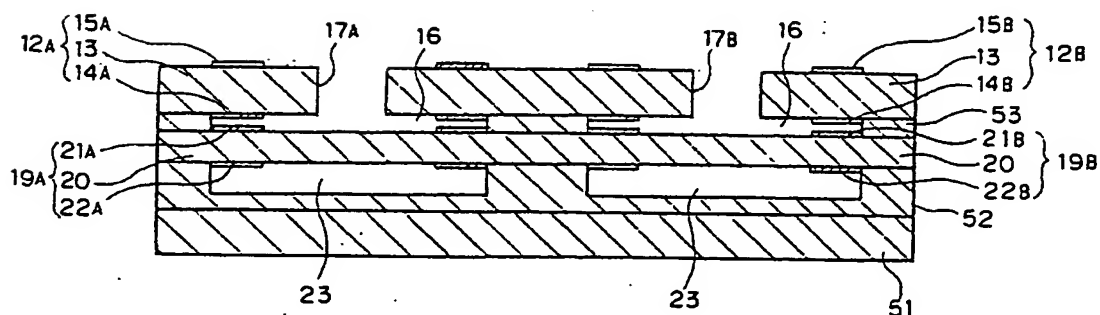
第 17 図



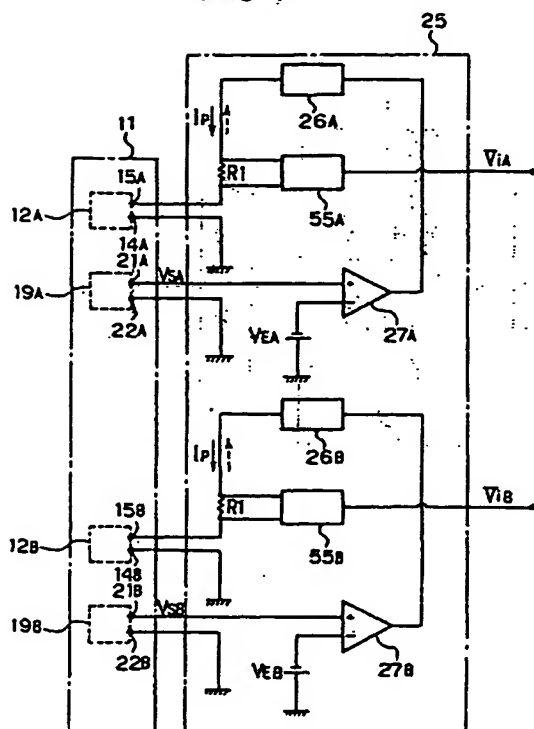
第15 図



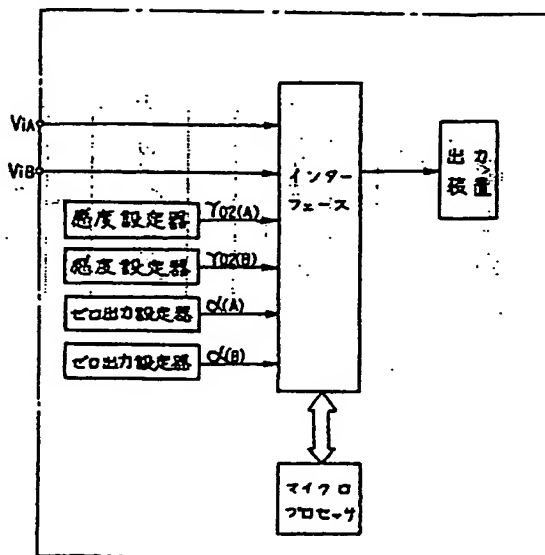
第16 図



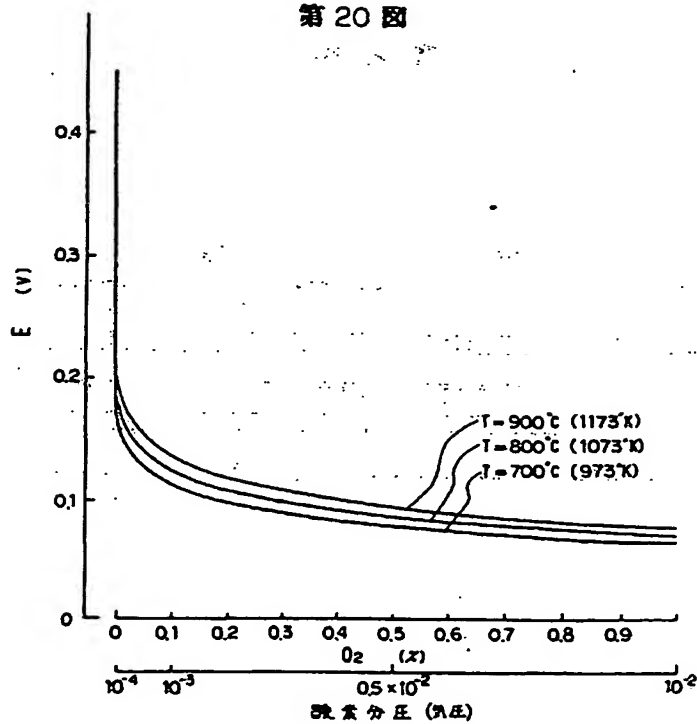
第 18 図



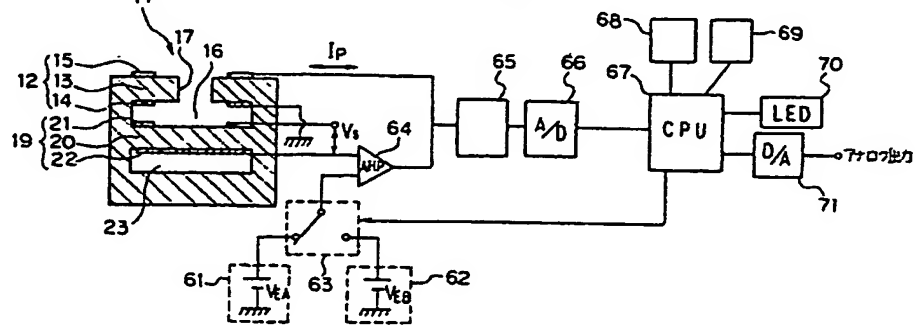
第 19 図



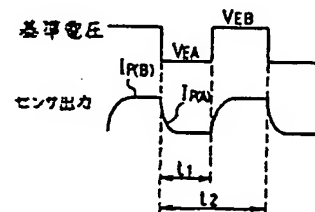
第 20 図



第 21 図



第 22 図



第 1 頁の続き

⑦発 明 者 下 園

充 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社
内